

Kühlmittleitung

Gegenstand der Erfindung ist eine mehrschichtige Kühlmittleitung, die eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und eine Innenschicht aus einer stabilisierten Polyolefinformmasse
5 enthält.

Im Bereich der Kühlmittleitung von Kraftfahrzeugen sind in den letzten Jahren steigende Anforderungen an die Langzeitbeständigkeit bei Wasser/Glykol-Innenkontakt sowie bei hohen Betriebstemperaturen des Leitungssystems zu verzeichnen. Die erforderlichen guten
10 mechanischen Eigenschaften einschließlich der erforderlichen Berstdruckbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen oberhalb von etwa 100 °C werden durch Polyamide erbracht. Reine Polyolefinleitungen zeigen in diesem erhöhten Temperaturbereich eine ungenügende Berstdruckfestigkeit; die Beständigkeit gegen Fette und Öle ist ebenfalls eingeschränkt.

15 Allerdings weisen Monoleitungen aus Polyamiden keine ausreichende Hydrolysebeständigkeit auf; durch das Quellungsverhalten in Kühlflüssigkeit wird die mechanische Festigkeit ebenfalls reduziert.

Aus diesem Grund sind im Stand der Technik mehrschichtige Kühlmittleitungen bekannt, die
20 eine polyolefinische Innenschicht und eine Polyamidaußenschicht besitzen. Die Innenschicht wirkt als Wassersperre und schützt die Polyamidaußenschicht vor hydrolytischem Abbau.

Insbesondere die aufgrund der steigenden Leistungsdichte zunehmenden Motor- bzw. Motorraumtemperaturen erfordern Rohrleitungen, die unter anderem folgende Eigenschaften
25 aufweisen:

- Hohe Berstdruckfestigkeit bei Temperaturen im Bereich von 130 °C und darüber;
- ausreichende Kälteschlagzähigkeiten auch nach Wärmealterung, nachstellbar durch Wasser/Glykol-Umpumptests ab ca. 130 °C über mindestens 1000 Stunden bzw.
30 Wärmelagerungen bei erhöhten Temperaturen, z. B. 150 °C;
- ausreichende Schichtenhaftung auch nach Langzeitbelastung;
- wirtschaftliche Herstellung mit bekannter Coextrusionstechnik.

Die EP-A-O 436 923 beschreibt teilgewellte mehrschichtige Kühlmittleitungen aus einer polyolefinischen Innenschicht und einer Polyamidaußenschicht, die gegebenenfalls über eine Haftvermittlerschicht miteinander verbunden sind.

5

Die EP-A-I 362 890 beschreibt mehrschichtige druckbeaufschlagte Fluidleitungen mit mindestens einer weichen TPE-Innenschicht in Kombination mit einer äußeren Schicht auf Polyamidbasis.

- 10 Die EP-A-O 671 582 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Schichten mit einer durch Stege in Längsrichtung modifizierten Wellgeometrie zur Reduzierung der Längenausdehnung.

Die DE-A-44 28 236 beschreibt ein dreischichtiges Wellrohr als Kühlwasserschlauch mit einer

- 15 Innenschicht aus einem modifizierten thermoplastischen Elastomer.

Die WO 01/42005 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung mit einer inneren elastomeren Schicht und einer Polyamidaußenschicht.

- 20 Die WO 01/42701 beschreibt eine Kühlflüssigkeitsleitung mit einer Schicht aus einem Blend aus Polyamid und Polypropylen als Haftvermittler, einer TPE-Innenschicht sowie einer äußeren Polyamidschicht.

Die DE-A-37 15 251 beschreibt ein Zweischichtrohr mit dünner Polyolefin-Innenschicht.

25

Die genannten Schriften zeigen jedoch keinen Weg auf, wie die erhöhte Temperaturbeständigkeit, die Berstdruckbeständigkeit bei den genannten Betriebstemperaturen und die mechanische Langzeitbeständigkeit (insbesondere Schlagzähigkeit) erreicht werden können.

- 30 Der Schwachpunkt bei derartigen Rohren ist die polyolefinische Innenschicht. Es hat sich gezeigt, dass gerade Polypropylen unter den Betriebsbedingungen relativ rasch versprödet. Eine Ursache hierfür kann der im Kühlsystem gelöste Sauerstoff oder der von außen durch die

Polymerschicht nach innen diffundierende Sauerstoff sein; vorhandene Metallspuren können in die gleiche Richtung wirken. Das Problem macht sich in gesteigertem Maße dann bemerkbar, wenn die polyolefinische Innenschicht auf Kosten der Polyamidaußenschicht dicker ausgeführt wird, um eine ausreichende Wasserbarriere zum Schutz der außenliegenden Polyamidschicht zu ermöglichen. Es hat sich gezeigt, dass hierfür eine Schichtdicke der Polyolefinschicht von
5 mindestens ca. 0,3 mm, besser jedoch von mindestens 0,4 mm vorliegen sollte.

Eine Konsequenz der Versprödung der Innenschicht ist häufig die, dass sich Mikrorisse bilden, in denen Kühlflüssigkeit zur Polyamidaußenschicht gelangt. Die dann einsetzende Hydrolyse
10 führt zu einem erheblichen Rückgang der Berstdruckfestigkeit und schließlich zu einem Versagen des Rohrs.

Es galt daher, diese Nachteile zu vermeiden und eine Kühlmittleitung mit hoher Langzeitbeständigkeit zur Verfügung zu stellen.

15

Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine Kühlmittleitung, die folgende Schichten enthält:

- I. Eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und
- II. eine Innenschicht, die Polypropylen sowie mindestens 0,02 Gew.-%, bevorzugt mindestens
20 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-% eines Wärmestabilisators enthält.

In einer möglichen Ausführungsform ist das Material der Innenschicht haftungsmodifiziert, z. B.
25 durch Einbau von Säureanhydridgruppen. Geeignete Verfahren sind Stand der Technik und entsprechende Produkte sind handelsüblich. Das Material der Innenschicht kann hierbei auch als Mischung eines unmodifizierten Polypropylentyps mit einem modifizierten Polypropylentyp vorliegen.

30 In einer zweiten möglichen Ausführungsform besteht die Innenschicht aus zwei Subschichten, deren eine, an die Polyamidschicht angrenzende, haftungsmodifiziert ist und deren andere nicht haftungsmodifiziert zu sein braucht. Abgesehen von der Haftungsmodifizierung können hier als

Schichtenmaterialien unterschiedliche Polypropylenformmassen eingesetzt werden.

In einer weiteren möglichen Ausführungsform befindet sich zwischen den Schichten gemäß I. und II. eine Haftvermittlerschicht anderer Zusammensetzung. Hierzu sind aus dem Stand der Technik beispielsweise Polyamid/Polypropylen-Blends bekannt, bei denen zumindest ein Teil der Polypropylenkomponente haftungsmodifiziert ist.

Als Polyamide kommen in erster Linie aliphatische Homo- und Copolykondensate in Frage, beispielsweise PA 46, PA 66, PA 68, PA 610, PA 612, PA 410, PA 810, PA 1010, PA 412, PA 1012, PA 1212, PA 6, PA 7, PA 8, PA 9, PA 10, PA 11 und PA 12. (Die Kennzeichnung der Polyamide entspricht internationaler Norm, wobei die erste(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl des Ausgangsdiamins und die letzte(n) Ziffer(n) die C-Atomzahl der Dicarbonsäure angeben. Wird nur eine Zahl genannt, so bedeutet dies, dass von einer α , ω -Aminocarbonsäure bzw. von dem davon abgeleiteten Lactam ausgegangen worden ist; im Übrigen sei verwiesen auf H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, Seiten 272 ff, VDI-Verlag, 1976.)

Der Einsatz von PA612 ist hierbei bevorzugt, da dieses Polyamid einerseits bei hohen Einsatztemperaturen eine hohe Berstdruckfestigkeit besitzt, andererseits eine ausreichende Dimensionsstabilität in feuchter Atmosphäre.

20

Sofern Copolyamide verwendet werden, können diese z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2.6-dicarbonsäure usw. als Cosäure bzw. Bis(4-aminocyclohexyl)methan, Trimethylhexamethylendiamin, Hexamethylendiamin oder Ähnliches als Codiamin enthalten. Lactame wie Caprolactam oder Laurinlactam bzw. Aminocarbonsäuren wie ω -Aminoundecansäure können als Cokomponente ebenfalls eingebaut sein.

25

Die Herstellung dieser Polyamide ist bekannt (z.B. D. B. Jacobs, J. Zimmermann, Polymerization Processes, S. 424 - 467, Interscience Publishers, New York, 1977; DE-AS 21 52 194).

30

Darüber hinaus sind als Polyamide auch gemischte aliphatisch/aromatische Polykondensate geeignet, wie sie z. B. in den US-PSS 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322,

2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 sowie in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Vol. 18, Seiten 328 ff. und 435 ff., Wiley & Sons, 1982, beschrieben werden.

5 Die Polyamidformmasse kann entweder eines dieser Polyamide oder mehrere als Gemisch enthalten. Weiterhin können bis zu 50 Gew.-% andere Thermoplaste enthalten sein, sofern diese die Verbundfähigkeit nicht stören, insbesondere schlagzähmachende Kautschuke wie Ethylen/Propylen- oder Ethylen/Propylen/Dien-Copolymere, Polyolefine (EP-O 731 308 A), Polypentenylen, Polyoctenylen, statistische bzw. blockartig aufgebaute Copolymere aus
10 alkenylaromatischen Verbindungen mit aliphatischen Olefinen oder Dienen (EP-A-O 261 748) oder Kern/Schale-Kautschuke mit einem zähelastischen Kern aus (Meth)Acrylat-, Butadien- oder Styrol/Butadien-Kautschuk mit Glasstemperaturen $T_g < -10^\circ\text{C}$, wobei der Kern vernetzt sein kann und die Schale aus Styrol und/oder Methylmethacrylat und/oder weiteren ungesättigten Monomeren aufgebaut sein kann (DE-OSS 2 1 44 528, 37 28 685).

15

Das Polyamid weist bevorzugt einen Überschuss an Aminoendgruppen auf, der in der Regel davon herrührt, dass bei der Herstellung ein Diamin als Molekulargewichtsregler eingesetzt wurde. Der Überschuss an Aminoendgruppen kann auch durch Mischen eines aminogruppenarmen und eines aminogruppenreichen Polyamids eingestellt werden. Das
20 Verhältnis von Aminoendgruppen zu Carboxylendgruppen sollte dann mindestens 51 : 49, bevorzugt mindestens 55 : 45, besonders bevorzugt mindestens 60 : 40 und insbesondere bevorzugt mindestens 70 : 30 betragen.

Daneben kann die Polyamid-Formmasse noch kleinere Mengen von Zusatzstoffen enthalten, die
25 zum Einstellen bestimmter Eigenschaften benötigt werden. Beispiele hierfür sind Pigmente bzw. Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfid, Silikate oder Carbonate, Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat, Flammenschutzmittel wie Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid oder Melamincyanurat, Glasfasern, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren sowie Zusätze, die dem Produkt antielektrostatische Eigenschaften oder eine elektrische
30 Leitfähigkeit verleihen wie z. B. Kohlenstofffasern, Graphitfibrillen, Fasern aus rostfreiem Stahl bzw. Leitfähigkeitsruß.

In einer speziellen Ausführungsform enthält die Formmasse 1 bis 25 Gew.-% Weichmacher, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%.

Weichmacher und ihr Einsatz bei Polyamiden sind bekannt. Eine allgemeine Übersicht über
5 Weichmacher, die für Polyamide geeignet sind, können Gächter/Müller, Kunststoffadditive, C. Hanser Verlag, 2. Ausgabe, S. 296 entnommen werden.

Als Weichmacher geeignete, übliche Verbindungen sind z. B. Ester der p-Hydroxybenzoesäure mit 2 bis 20 C-Atomen in der Alkoholkomponente oder Amide von Arylsulfonsäuren mit 2 bis
10 12 C-Atomen in der Aminkomponente, bevorzugt Amide der Benzolsulfonsäure.

Als Weichmacher kommen u. a. p-Hydroxybenzoesäureethylester, p-Hydroxybenzoesäure-octylester, p-Hydroxybenzoesäure-i-hexadecylester, Toluolsulfonsäure-n-octylamid, Benzol-sulfonsäure-n-butylamid oder Benzolsulfonsäure-2-ethylhexylamid infrage.

15 Die Polypropylenformmasse der Innenschicht kann grundsätzlich jeden handelsüblichen Polypropylentyp enthalten, beispielsweise isotaktisches oder syndiotaktisches Homopolypropylen, ein Randomcopolymer von Propen mit Ethen und/oder Buten-1, ein Ethylen-Propylen-Blockcopolymer, ein thermoplastisches Elastomer auf Polypropylenbasis und
20 dergleichen. Das Polypropylen kann nach jedem bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach Ziegler-Natta oder mittels Metallocenkatalyse. Es kann eine Schlagzähkomponente wie z. B. EPM- oder EPDM-Kautschuk oder SEBS enthalten. Darüber hinaus können die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten sein, beispielsweise Pigmente bzw. Füllstoffe wie Ruß, Titandioxid, Zinksulfat, Silikate oder Carbonate oder
25 Verarbeitungshilfsmittel wie Wachse, Zinkstearat oder Calciumstearat. Übliche Anteile an Polypropylen in der Formmasse sind beispielsweise mindestens 50 Gew.-%, mindestens 60 Gew.-%, mindestens 70 Gew.-%, mindestens 80 Gew.-% oder mindestens 90 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das verwendete Polypropylen der innersten
30 Schicht eine MeIt Flow Rate (MFR) gemäß ISO 1133 (230 °C/2,16 kg) im Bereich von 0,1 bis 3 g/10 min, besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 bis 2 g/10 min, insbesondere bevorzugt im Bereich von 0,18 bis 1,5 g/10 min und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis

1 g/10 min. Ein derartiges Rohr besitzt eine besonders hohe Alterungsbeständigkeit.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Polypropylen der innersten Schicht ein sogenanntes Propen-Ethen-Blockcopolymer, häufig auch als Heterophasen-Copolymer
5 bezeichnet. Derartige Heterophasen-Copolymere können beispielsweise in einem zweiphasigen Prozess hergestellt werden, der in etwa wie folgt abläuft: Zuerst wird, z. B. mit einem Ziegler-Natta-Katalysator, ein hoch isotaktisches Polypropylen hergestellt, wobei unter Umständen eine kleine Menge Ethen anwesend sein kann, was ein Random-Polymerisat ergibt. Dieses Material fungiert als Matrix eines Heterophasen-Copolymers. In einem zweiten Reaktionsschritt
10 (gegebenenfalls in einem anderen Reaktor) wird gegebenenfalls ein zweiter Katalysator eingebracht, z. B. ein Metallocenkatalysator. Nun erfolgt eine Copolymerisation von Ethen mit Propen, wobei sich diese Polymerisation in Hohlräumen des ersten Polymerisats abspielt. Dadurch wird das zweite Polymerisat dort eingelagert.

15 Das Blockcopolymer bzw. Heterophasen-Copolymer enthält in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens 0,5 Gew.-%, mindestens 0,6 Gew.-%, mindestens 0,7 Gew.-%, mindestens 0,8 Gew.-% oder mindestens 0,9 Gew.-% sowie maximal 20 Gew.-%, maximal 15 Gew.-%, maximal 12 Gew.-%, maximal 10 Gew.-% oder maximal 8 Gew.-% an Ethen einpolymerisiert. Darüber hinaus können bis zu 15 Gew.-% 1-Buten einpolymerisiert sein.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% eines nanoskaligen Füllstoffs. Dies sind beispielsweise modifizierte Schichtsilikate. Der Aspektenverhältnis (der Quotient aus lateralen Dimensionen und
25 Schichtdicke) beträgt in der Regel mindestens 20, bevorzugt mindestens 30 und besonders bevorzugt mindestens 50, wobei die Schichtdicke 0,5 bis 50 nm, bevorzugt 1 bis 35 nm und besonders bevorzugt 1 bis 20 nm beträgt. Polymere Nanocomposites aus organophilisierten Schichtsilikaten und Polymeren wurden erstmals in der US-PS 2 531 396 beschrieben. Die Organophilisierung von Schichtsilikaten ist beispielsweise auch aus den US-PSS 2 531 472, 2 996
30 506, 4 105 578, 4 412 018, 4 434 075, 4 434 076, 4 450 095 und 4 874 728 bekannt. Eine Übersicht zum Thema Schichtsilikate findet man im Lehrbuch der Anorganischen Chemie,

Arnold F. Holleman, Niels Wiberg, 91.-100. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1985, Seiten 764 bis 786.

Organische modifizierte Schichtsilikate werden von diversen Firmen angeboten, beispielsweise
5 von Südchemie AG (Markenname: Nanofil), Southern Clay Products (Markenname: Cloisite),
Rheox GmbH (Markenname: Bentone), Laporte (Markenname: Laponite), COOP Chemical
(Markenname: Somasif) und TOP (Markenname: Planomer).

Besonders geeignete nanoskalige Füllstoffe sind die Schichtsilikate Montmorillonit, Hectorit,
10 Saponit sowie synthetische Schichtsilikate.

Der Wärmestabilisator ist beispielsweise ein sterisch gehindertes Phenol oder eine
Schwefelverbindung, wie z. B. ein Dialkylester der Thiopropionsäure oder ein
Thiodiethyldiester. Derartige Verbindungen sind handelsüblich; selbstverständlich können
15 auch Mischungen verschiedener Wärmestabilisatoren eingesetzt werden.

Darüber hinaus kann die Polypropylenformmasse der Innenschicht oder einer der Innen-
Subschichten, vorzugsweise die innerste hiervon, einen Metalldesaktivator enthalten,
beispielsweise in Mindestmengen von 0,01 Gew.-%, 0,03 Gew.-%, 0,06 Gew.-% 0,1 Gew.-%
20 oder 0,15 Gew.-%, wobei jeder für Polyolefine übliche Metalldesaktivator verwendet werden
kann; z. B. kommen Hydrazide in Frage.

Vorteilhaft ist beispielsweise die Kombination aus Metalldesaktivator, gehindertem Phenol und
Thiosynergist.

25

Die Polypropylen-Innenschicht gemäß II. besitzt im bevorzugten Fall eine Dicke von mindestens
0,3 mm und besonders bevorzugt von mindestens 0,4 mm. Die Gesamtwandstärke des Rohres
liegt hierbei vorzugsweise im Bereich von 0,8 bis 2,5 mm, besonders bevorzugt im Bereich von
0,9 bis 2 mm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1 bis 1,5 mm; der Außendurchmesser
30 des Rohres liegt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 50 mm, besonders bevorzugt im Bereich
von 10 bis 40 mm und insbesondere bevorzugt im Bereich von 12 bis 30 mm.

Die erfindungsgemäße Kühlmittleitung kann in gerader oder in gewellter Form ausgeführt sein oder ist nur in Teilabschnitten gewellt. Sie lässt sich in einer oder mehreren Stufen durch Spritzgießen, Coextrusion, sequentielle Coextrusion, Coextrusionsblasformen oder Ummantelungsverfahren herstellen. Weiterhin ist es möglich, die Leitung mit Hilfe des
5 sogenannten Conex-Verfahrens herzustellen. Es handelt sich hierbei um eine Coextrusion, wobei die einzelnen Schichten mittels eines speziellen Extruders (konische Rotoren und Statoren) aufeinander aufgetragen werden (WO 97/28949).

Die erfindungsgemäße Kühlmittleitung kann darüber hinaus auch mittels
10 Spritzgießsondervverfahren zur Herstellung mehrschichtiger Hohlkörper hergestellt werden. Hier ist beispielhaft die Kombination aus Sandwichspritzgießen (Herstellung eines mehrschichtigen Spritzgießformteils mit Haut/Kern-Aufbau) und anschließender Fluidinjektion (Gas- oder Wasserinjektion) zur Herstellung des Hohlkanals für die Flüssigkeitsführung in diesem Spritzgießteil zu nennen.

15 Abgewandelte Verfahren können prinzipiell auch auf der Halbschalentechnik beruhen, etwa der Verarbeitung mehrschichtiger Folien- /Plattenhalbzeuge durch Thermoformen und Verschweißen der Hälften zu einem Formteil mit Hohlräumen zur Flüssigkeitsführung.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform besitzt das Wellrohr eine glatte Innenschicht. Die Außenschicht ist hierbei gewellt (gegebenenfalls zusammen mit einer Haftvermittlerschicht) und in den Wellentälern mit der Innenschicht haftend verbunden. Dies hat den Vorteil, dass der Strömungswiderstand niedrig ist, die Wanddicke gleichmäßig ist und insbesondere im Vergleich zu konventionellen Wellrohren keine lokalen übermäßigen Verstreckungen vorliegen; zudem
25 vermeidet man hierdurch Sicken, in denen sich Ablagerungen bilden können. Derartige Rohre sind in der WO 03/064910 und der WO 03/06491 1 beschrieben.

Die erfindungsgemäße Kühlmittleitung besteht je nach Art des Polyamidaußenschichtmaterials kurzzeitig Spitzenbelastungen bis 150 °C, wie sie in Motornähe vorkommen, sie besitzt eine
30 hohe Wärmealterungsbeständigkeit und gute Berstdruckfestigkeit. Aufgrund der inneren anspruchsgemäßen Polyolefinschicht ist die Leitung auch bei hohen Temperaturen bis ca. 135 °C beständig gegen die als Kühlflüssigkeit benutzten Ethylenglykol-Wasser-Gemische.

Die Erfindung wird im Folgenden beispielhaft erläutert.

In den Beispielen wurden folgende Formmassen verwendet:

5 Außenschicht (Schicht η):

Polyamid 1: ein wärmostabilisiertes PA 12

Polyamid 2: ein wärmostabilisiertes PA612

Innenschicht (Schicht ID):

- 10 Polypropylen 1: Ein Heterophasen-Copolymer auf Basis von Propen mit einem Ethengehalt von 4,1 Gew.-% (bestimmt über ^{13}C -NMR) und einem MFR 230/2,16 gemäß ISO 1133 von 2 cmVIO min.

- 15 Polypropylen 2: Ein Heterophasen-Copolymer auf Basis von Propen mit einem Ethengehalt von 2,4 Gew.-% (bestimmt über ^{13}C -NMR) und einem MFR 230/2,16 gemäß ISO 1133 von 0,4 cmVIO min.

- Polypropylen 3: Ein Compound aus 99,2 Gew.-% Polypropylen 2 und folgenden Verbindungen:
- 20 0,2 Gew.-% IRGANOX[®] MD 1024, ein phenolbasierter Metalldesaktivator,
0,2 Gew.-% IRGANOX[®] 1010, ein Wärmostabilisator auf Basis eines gehinderten Phenols sowie
0,4 Gew.-% IRGANOX[®] PS802FL, ein schwefelbasierter Wärmostabilisator.

- 25 Haftvermittler: ADMER[®] QB520E, ein mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Polypropylen.

Beispiele 1 bis 5:

Auf einer 5-Schichtanlage, die mit zwei 45-er Extrudern und drei 30-er Extrudern ausgerüstet war, wurden Rohre mit den Maßen 8 x 1 mm bei einer Extrusionsgeschwindigkeit von ca. 12 m/min hergestellt.

5

Beispiel	Aussenschicht = Schicht I	Haftvermittler	Schicht II a	Schicht II b	Schicht II c
1	0,45 mm Polyamid 1	0,1 mm	0,15 mm Polypropylen 3	0,15 mm Polypropylen 3	0,15 mm Polypropylen 3
2	0,45 mm Polyamid 2	0,1 mm	0,15 mm Polypropylen 3	0,15 mm Polypropylen 3	0,15 mm Polypropylen 3
3 *)	0,45 mm Polyamid 1	0,1 mm	0,15 mm Polypropylen 1	0,15 mm Polypropylen 1	0,15 mm Polypropylen 1
4 *)	0,45 mm Polyamid 1	0,1 mm	0,15 mm Polypropylen 2	0,15 mm Polypropylen 2	0,15 mm Polypropylen 2
5	0,70 mm Polyamid 1	0,1 mm	0,05 mm Polypropylen 3	0,05 mm Polypropylen 3	0,10 mm Polypropylen 3

*) Nicht erfindungsgemäß

Aufgrund der hohen Viskosität des Polypropylens wurde die Innenschicht in diesem Fall mit 3 Extrudern gefahren.

10

Charakterisierung der Rohre:

Bei den Rohren der Beispiele 1 bis 5 war die Haftung zwischen der Haftvermittler- bzw. Polypropylen-Innenschicht und der Polyamidschicht sowohl extrusionsfrisch als auch nach Lagerung (Innenkontaktlagerung mit Glykol/Wasser bei 130 °C, 1300 h) so hoch, dass der

15 Verbund teilweise nicht getrennt werden konnte, jedoch immer hohe Werte oberhalb 3 N/mm resultierten.

Bei Verwendung eines nicht erfindungsgemäßen Innenschicht-Polypropylens (Beispiele 3 und 4) war die Schlagzähigkeit nach der Innenkontaktlagerung schlechter als bei den

20 erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2.

Beim Beispiel 5, das wegen der dünneren Innenschicht nicht direkt mit den übrigen Beispielen vergleichbar ist, war die Schlagzähigkeit nach der Innenkontaktlagerung gegenüber den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 verschlechtert.

Patentansprüche:

1. Kühlmittleitung, die folgende Schichten enthält:
 - 5 I. Eine Außenschicht aus einer Polyamidformmasse und
 - II. eine Innenschicht, die Polypropylen sowie mindestens 0,02 Gew.-% eines Wärmestabilisators enthält.
2. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Schichten gemäß I. und II. durch eine Haftvermittlerschicht miteinander verbunden sind.
3. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass das Material der Innenschicht haftungsmodifiziert ist.
4. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Innenschicht aus zwei Subschichten besteht, deren eine, an die Polyamidschicht angrenzende, haftungsmodifiziert ist.
5. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass der Wärmestabilisator ein sterisch gehindertes Phenol oder eine Schwefelverbindung ist.
6. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten 0,1 bis 50 Gew.-% eines nanoskaligen Füllstoffs enthält.

7. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Formmasse der Innenschicht oder einer der Innen-Subschichten einen
Metalldesaktivator enthält.
- 5
8. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polypropylen der Schicht gemäß II. eine Melt Flow Rate (MFR) gemäß ISO 1133
(230 °C/2,16 kg) im Bereich von 0,1 bis 3 g/10 min besitzt.
- 10
9. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polypropylen der Schicht gemäß II. ein Heterophasen-Copolymer von Propen und
Ethen ist.
- 15
10. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Heterophasen-Copolymer mindestens 0,5 Gew.-% und maximal 20 Gew.-% an
Ethen einpolymerisiert enthält.
- 20
11. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Schicht gemäß II. eine Dicke von mindestens 0,3 mm besitzt.
- 25
12. Kühlmittleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie in Teilabschnitten oder vollständig gewellt ist.
- 30
13. Kühlmittleitung gemäß Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie als Wellrohr mit glatter Innenschicht ausgebildet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/053547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B3/20 B32B27/32 B32B27/34 F16L11/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)
IPC 7 B32B F16L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	DE 37 15 251 A1 (TECHNOFORM CAPRANO + BRUNNHOFER KG; TECHNOFORM CAPRANO + BRUNNHOFER KG) 1 December 1988 (1988-12-01) column 1, line 28 - column 3, line 4	1
Y	Claim 1	6
Y	Claim 1	12
Y	Claim 1	5
X	EP 0 659 535 A (EMS-INVENTA AG) 28 June 1995 (1995-06-28) column 3, lines 1-11	1
X	EP 0 659 534 A (EMS-INVENTA AG) 28 June 1995 (1995-06-28) column 3, lines 6-16	1
	----- -/- -----	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- 'Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2005

Date of mailing of the international search report

08/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schweissguth, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/053547

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	EP O 436 923 A (EMS-INVENTA AG) 17 Ouly 1991 (1991-07-17) page 2, lines 28-47	1, 12
X	EP 1 216 823 A (DEGUSSA AG) 26 June 2002 (2002-06-26) Paragraph '0007!	1-4
X	wo 02/44604 A (NOBEL PLASTIQUES; GUIPPE, JEROME) 6 June 2002 (2002-06-06) page 1, line 1 - page 2, line 19; Claims 1,2	1-4
Y	DE 102 04 395 A1 (EMS-CHEMIE AG, DOMAT) 18 September 2003 (2003-09-18) paragraphs '0024! - '0030!	6
Y	EP 0 754 898 A (EMS-INVENTA AG) 22 January 1997 (1997-01-22) Claim 1	12
Y	wo 2004/033545 A (BOREALIS TECHNOLOGY OY; OEYSAED, HARRY; JAMTVEDT, SVEIN; FROEHAUG, AST) 22 April 2004 (2004-04-22) page 2, lines 12-16	5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1998-434025 XP002342497 & JP 10 182874 A (UBE IND LTD) 7 July 1998 (1998-07-07) abstract	5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199811 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1998-114878 XP002342498 & JP 10 001592 A (POLYPLASTICS KK) 6 January 1998 (1998-01-06) abstract	5
P, A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200462 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-369667 XP002342499 & JP 03 568663 B2 (MITSUBISHI CHEM CORP) 22 September 2004 (2004-09-22) abstract	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/053547

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 3715251	AI	01-12-1988	ES	2007825	A6	01-07-1989
			FR	2614967	AI	10-11-1988
			GB	2204376	A ,B	09-11-1988
			IT	1217438	B	22-03-1990
			JP	1951316	C	10-07-1995
			JP	6074871	B	21-09-1994
			JP	63289390	A	25-11-1988
EP 0659535	A	28-06-1995	DE	9319880	UI	17-03-1994
			CA	2138906	AI	24-06-1995
			DE	59408767	DI	28-10-1999
			EP	0659535	A2	28-06-1995
			ES	2136155	T3	16-11-1999
			JP	7214647	A	15-08-1995
			US	5588468	A	31-12-1996
EP 0659534	A	28-06-1995	DE	9319879	UI	17-03-1994
			CA	2138903	AI	24-06-1995
			DE	59409564	DI	30-11-2000
			EP	0659534	A2	28-06-1995
			ES	2150965	T3	16-12-2000
			JP	7214690	A	15-08-1995
			US	5560398	A	01-10-1996
EP 0436923	A	17-07-1991	DE	4000434	CI	18-04-1991
			DE	59009137	DI	29-06-1995
			EP	0436923	A2	17-07-1991
			JP	3249142	B2	21-01-2002
			JP	4290691	A	15-10-1992
			US	5850855	A	22-12-1998
EP 1216823	A	26-06-2002	DE	10065177	AI	27-06-2002
			AT	243116	T	15-07-2003
			AU	9737501	A	27-06-2002
			BR	0106242	A	20-08-2002
			CA	2365800	AI	23-06-2002
			CN	1363465	A ,C	14-08-2002
			DE	50100321	DI	24-07-2003
			EP	1216823	A2	26-06-2002
			ES	2198381	T3	01-02-2004
			JP	2002234122	A	20-08-2002
			NO	20016309	A	24-06-2002
			PT	1216823	T	28-11-2003
			US	2002082352	AI	27-06-2002
wo 0244604	A	06-06-2002	FR	2817320	AI	31-05-2002
			AU	2202902	A	11-06-2002
			EP	1337777	AI	27-08-2003
			wo	0244604	AI	06-06-2002
DE 10204395	AI	18-09-2003	EP	1333052	AI	06-08-2003
			JP	2003247672	A	05-09-2003
			US	2003190444	AI	09-10-2003
EP 0754898	A	22-01-1997	DE	29511606	UI	21-09-1995
			DE	59600202	DI	18-06-1998
			EP	0754898	AI	22-01-1997
			JP	3420891	B2	30-06-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/053547

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0754898	A	JP 9029869 A	04-02-1997
		US 5850855 A	22-12-1998
WO 2004033545	A	22-04-2004	22-04-2004
		WO 2004033545 A1	22-04-2004
		AU 2002350504 A1	04-05-2004
		BR 0215901 A	09-08-2005
		EP 1549704 A1	06-07-2005
JP 10182874	A	07-07-1998	NONE
JP 10001592	A	06-01-1998	NONE
JP 3568663	B2	22-09-2004	JP 9157520 A
			17-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/053547

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B32B3/20 B32B27/32 B32B27/34 F16L11/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B32B F16L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal , WPI Data		
C ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr
X	DE 37 15 251 A1 (TECHNOFORM CAPRANO + BRUNNHOFER KG; TECHNOFORM CAPRANO + BRUNNHOFER KG) 1. Dezember 1988 (1988-12-01) Spalte 1, Zeile 28 - Spalte 3, Zeile 4	1
Y	Anspruch 1	6
Y	Anspruch 1	12
Y	Anspruch 1	5
X	EP 0 659 535 A (EMS-INVENTA AG) 28. Juni 1995 (1995-06-28) Spalte 3, Zeilen 1-11	1
X	EP 0 659 534 A (EMS-INVENTA AG) 28. Juni 1995 (1995-06-28) Spalte 3, Zeilen 6-16	1
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> I 1 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> X Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen</p> <p>^A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>^E* älteres Dokument das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>^L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>^O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>^P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>^T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>^X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>^Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>^{&}* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
29. August 2005		08/09/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentlaan 2 NL- 2280 HV RIJSWIJK Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schweissguth, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/053547

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 436 923 A (EMS-INVENTA AG) 17. Juli 1991 (1991-07-17) Seite 2, Zeilen 28-47 -----	1, 12
X	EP 1 216 823 A (DEGUSSA AG) 26. Juni 2002 (2002-06-26) Absatz '0007! -----	1-4
X	wo 02/44604 A (NOBEL PLASTIQUES; GUIPPE, JEROME) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 19; Ansprüche 1, 2 -----	1-4
Y	DE 102 04 395 A1 (EMS-CHEMIE AG, DOMAT) 18. September 2003 (2003-09-18) Absätze '0024! - '0030! -----	6
Y	EP 0 754 898 A (EMS-INVENTA AG) 22. Januar 1997 (1997-01-22) Anspruch 1 -----	12
Y	wo 2004/033545 A (BOREALIS TECHNOLOGY OY; OEYSAED, HARRY; JAMTVEDT, SVEIN; FROEHAUG, AST) 22. April 2004 (2004-04-22) Seite 2, Zeilen 12-16 -----	5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199837 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1998-434025 XP002342497 & JP 10 182874 A (UBE IND LTD) 7. Juli 1998 (1998-07-07) Zusammenfassung -----	5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199811 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1998-114878 XP002342498 & JP 10 001592 A (POLYPLASTICS KK) 6. Januar 1998 (1998-01-06) Zusammenfassung -----	5
P,A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200462 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-369667 XP002342499 & JP 03 568663 B2 (MITSUBISHI CHEM CORP) 22. September 2004 (2004-09-22) Zusammenfassung -----	5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/053547

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3715251	AI	01-12-1988	ES 2007825 A6 01-07-1989
		FR 2614967 AI 10-11-1988	
		GB 2204376 A , B 09-11-1988	
		IT 1217438 B 22-03-1990	
		JP 1951316 C 10-07-1995	
		JP 6074871 B 21-09-1994	
		JP 63289390 A 25-11-1988	
EP 0659535	A	28-06-1995	DE 9319880 UI 17-03-1994
		CA 2138906 AI 24-06-1995	
		DE 59408767 DI 28-10-1999	
		EP 0659535 A2 28-06-1995	
		ES 2136155 T3 16-11-1999	
		JP 7214647 A 15-08-1995	
		US 5588468 A 31-12-1996	
EP 0659534	A	28-06-1995	DE 9319879 UI 17-03-1994
		CA 2138903 AI 24-06-1995	
		DE 59409564 DI 30-11-2000	
		EP 0659534 A2 28-06-1995	
		ES 2150965 T3 16-12-2000	
		JP 7214690 A 15-08-1995	
		US 5560398 A 01-10-1996	
EP 0436923	A	17-07-1991	DE 4000434 CI 18-04-1991
		DE 59009137 DI 29-06-1995	
		EP 0436923 A2 17-07-1991	
		JP 3249142 B2 21-01-2002	
		JP 4290691 A 15-10-1992	
		US 5850855 A 22-12-1998	
EP 1216823	A	26-06-2002	DE 10065177 AI 27-06-2002
		AT 243116 T 15-07-2003	
		AU 9737501 A 27-06-2002	
		BR 0106242 A 20-08-2002	
		CA 2365800 AI 23-06-2002	
		CN 1363465 A , C 14-08-2002	
		DE 50100321 DI 24-07-2003	
		EP 1216823 A2 26-06-2002	
		ES 2198381 T3 01-02-2004	
		JP 2002234122 A 20-08-2002	
		NO 20016309 A 24-06-2002	
		PT 1216823 T 28-11-2003	
		US 2002082352 AI 27-06-2002	
wo 0244604	A	06-06-2002	FR 2817320 AI 31-05-2002
		AU 2202902 A 11-06-2002	
		EP 1337777 AI 27-08-2003	
		wo 0244604 AI 06-06-2002	
DE 10204395	AI	18-09-2003	EP 1333052 AI 06-08-2003
		JP 2003247672 A 05-09-2003	
		US 2003190444 AI 09-10-2003	
EP 0754898	A	22-01-1997	DE 29511606 UI 21-09-1995
		DE 59600202 DI 18-06-1998	
		EP 0754898 AI 22-01-1997	
		JP 3420891 B2 30-06-2003	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/053547

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0754898	A		JP	9029869 A	04-02-1997
			US	5850855 A	22-12-1998
WO 2004033545	A	22-04-2004	WO	2004033545 A1	22-04-2004
			AU	2002350504 A1	04-05-2004
			BR	0215901 A	09-08-2005
			EP	1549704 A1	06-07-2005
JP 10182874	A	07-07-1998	KEINE		
JP 10001592	A	06-01-1998	KEINE		
JP 3568663	B2	22-09-2004	JP	9157520 A	17-06-1997